

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1918-1919

N° 2

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES
ÉTHERS ALLOPHANIQUE

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université
de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le janvier 1919

PAR

Louis BELIÈRES

Pharmacien de 1^{re} classe
Pharmacien aide-major de 1^{re} classe
Chef de Laboratoire de toxicologie de la 124^e division.

JURY { MM. BÉHAL, Président.
DELEPINE, Professeur.
VALEUR, Agrégé.

PARIS
IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL

L. MARETHEUX, Directeur

1, RUE CASSETTE, 1

—
1919

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1918-1919

N° 2

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES
ÉTHERS ALLOPHANIQUE

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université
de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le janvier 1919

PAR

Louis BELIÈRES

Pharmacien de 1^{re} classe
Pharmacien aide-major de 1^{re} classe
Chef de Laboratoire de toxicologie de la 124^e division.



JURY { MM. BÉHAL, Président.
 DELÉPINE, Professeur.
 VALEUR, Agrégé.

PARIS
IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL

L. MARETHEUX, Directeur

1, RUE CASSETTE, 1

—
1919

PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GAUTIER, Directeur, ✱, ② I.
BOURQUELOT, Assesseur, ✱, ② I.
G. DURSENT, Secrétaire, ② I.

PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, O. ✱, ② I. Botanique générale.
Membre de l'Institut.
VILLIERS, ✱, ② I. Chimie analytique.
BOURQUELOT, ✱, ② I. Pharmacie galénique.
H. GAUTIER, ✱, ② I. Chimie minérale.
RADAIS, ✱, ② I. Cryptogamie.
BÉHAL, O. ✱, ② I. Chimie organique.
PERROT, O. ✱, ② I. Matière médicale.
COUTIÈRE, ✱, ② I. Zoologie.
BERTHELOT, ② I. Physique.
GRIMBERT, ✱, ② I. Chimie biologique.
LEBEAU, ✱, ② I. Pharmacie chimique.
GUERBET, ② I. Toxicologie.
DELÉPINE, ✱✱, ② I. Hygiène et Hygiène.

Directeur honoraire : M. GUIGNARD, O. ✱, ② I.

Professeur honoraire : M. MOUREU, O. ✱, ② I.

CHARGÉS DE COURS :

MM. TASSILLY, ② I., Minéralogie.
HONNORAT, ② I., Législation et déontologie pharmaceutiques.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. VALEUR, ✱, ② I.	MM. GUÉRIN, ② I.
BOUGAULT, ② I.	LUTZ, ② I.
SOMMELET, ② I.	GORIS, ✱, ② I.
DAMIENS.	LAUNOY.
TASSILLY, ② A.	HÉRISSEY, ② I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, ✱, ② I. Chimie générale.
COUSIN, ② I. Chimie analytique.
SOUÈGES, ② A. Micrographie.
MOURLOT, ② I. Physique.
N. Microbiologie.
JAVILLIER, ✱, ② I. Travaux de 4^e année.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER, ✱, ② I.

Bibliothécaire en chef : M. DORVEAUX, ② I.

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MA GRAND'MÈRE

A MON PÈRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MONSIEUR LE PROFESSEUR BÉHAL

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE.

Hommage de respectueuse reconnaissance.

A MONSIEUR AMAND VALEUR

PROFESSEUR AGRÉGÉ DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE
DE PHARMACIE DE PARIS.

Hommage d'affectueuse reconnaissance

INTRODUCTION

L'extraction des alcools des mélanges qui les renferment est un problème qui se pose fréquemment en chimie organique, soit dans l'analyse des huiles essentielles, soit dans les recherches purement synthétiques. Déjà difficile, quand il s'agit d'un seul alcool mêlé à des substances neutres, de fonctions différentes, mais de points d'ébullition voisins, la séparation présente des difficultés bien plus grandes encore, quand plusieurs alcools différents coexistent dans un même mélange. Dans quelques cas, les méthodes physiques permettent d'arriver au résultat désiré. La préparation industrielle de l'alcool éthylique en fournit un exemple bien connu. Le plus souvent, au contraire, il est nécessaire de faire intervenir les méthodes chimiques. Celles-ci consistent à transformer les alcools en dérivés qui, en raison de leurs propriétés physiques ou chimiques spéciales, se prêtent aisément à une séparation.

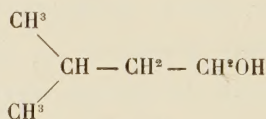
1. La transformation des alcools en éthers sels ou esters (1) a fréquemment servi de base à des méthodes de séparation de ce genre.

(1) Ce mot est employé par la plupart des Chimistes étrangers pour désigner les éthers sels.

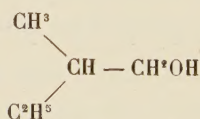
L. BOUVEAULT a tenté, sans trop de succès, semble-t-il, d'acclimater ce mot dans notre langage chimique. Il est regrettable qu'il n'ait pas réussi car il eût introduit une simplification de langage chaque fois qu'il est question à la fois des éthers sels et de l'éther (oxyde d'éthyle).

La purification de l'alcool méthylique, par sa conversion en oxalate de méthyle cristallisé, facile à isoler, en est un exemple classique. On a souvent utilisé dans le même but la transformation des alcools en éthers sels de points d'ébullition notablement plus élevés, tels que les benzoates. Mais les résultats les meilleurs semblent avoir été obtenus en combinant les alcools avec des acides à fonction complexe.

On obtient ainsi des éthers sels qui, en raison des nouvelles propriétés chimiques apportées par l'acide éthérificateur, se prêtent à des séparations plus faciles. C'est à une méthode de ce genre qu'eut recours PASTEUR pour la séparation des deux alcools contenus dans l'alcool amylique de fermentation : l'isobutylcarbinol.



et l'alcool amylique actif



PASTEUR (1) transforme le mélange en éthers sulfuriques acides, qui furent convertis ensuite en sels de baryum. Les amylsulfates de baryum ainsi obtenus purent être séparés l'un de l'autre, grâce à leur différence de solubilité ; le sel

(1) PASTEUR : *Comptes rendus*, t. XLI, p. 296 (1855).

correspondant à l'alcool inactif étant le plus difficilement soluble (1).

L'emploi de certains acides bibasiques organiques a fourni des résultats d'une portée plus générale. La méthode est due à M. A. HALLER. Dans une étude sur les bornéols et, en particulier, sur le camphol de romarin, publiée en 1889 (2), M. A. HALLER utilisa la propriété que possèdent les acides bibasiques organiques de donner avec les alcools des éthers sels acides solubles dans les alcalis et d'où les alcools peuvent être aisément régénérés par saponification.

La méthode de M. HALLER a pris une telle importance dans l'étude de la composition des huiles essentielles, qu'il nous paraît utile de la rapporter ici, d'après les indications fournies par son auteur.

« On chauffe l'essence seule ou diluée dans un carbure,
« avec la quantité théorique d'anhydride succinique ou
« phthalique, de façon à former avec l'alcool contenu dans
« le produit un éther acide. Après ce traitement, on laisse
« refroidir, on filtre s'il y a lieu et l'on épuise le liquide
« avec une solution concentrée de carbonate de soude.
« Les liqueurs alcalines, préalablement épuisées à l'éther,
« sont réunies et chauffées au bain-marie avec un excès de
« soude caustique, jusqu'à ce que la couche d'huile qui ne

(1) LE BEL a utilisé (*Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, p. 542 et t. XXV, p. 545), dans le même but la différence que présentent ces deux alcools dans leurs vitesses d'éthérification par l'acide chlorhydrique.

MARCKWALD [*Ber. d. ch. G.*, t. XXXV, p. 1602 (1902) et t. XXXVII, p. 1039 (1904)] a réalisé la même séparation en utilisant la différence de solubilité des éthers de l'acide 3 — nitrophthalique.

(2) A. HALLER : *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. CVIII, p. 140 et CX, p. 580.

« tarde pas à se former n'augmente plus. On peut aussi
« aciduler le liquide et séparer l'éther acide qui surnage.
« Dans le premier cas, on obtient un mélange d'alcool
« provenant de la saponification et du sel de soude de
« l'éther acide, qui est entraîné, en quantités d'autant
« plus grandes, que la solution alcaline est plus concentrée.
« Quelle que soit la méthode employée, on dissout le pro-
« duit dans la potasse alcoolique, on détermine la saponi-
« fication totale, on traite par l'eau, et l'huile qui se sépare
« est finalement desséchée et purifiée. On peut aussi la
« purifier en la distillant dans un courant de vapeur
« d'eau (1). »

TIEMANN et KRIEGER (2) ont fait remarquer que cette méthode ne saurait convenir à la plupart des alcools de la série terpénique, en raison de la facilité avec laquelle ces alcools subissent des transformations, sous l'influence des acides ou de la chaleur. Aussi, ces auteurs ont-ils proposé de modifier le mode opératoire de la manière suivante : le mélange où se trouve un alcool, le linalol par exemple, est additionné d'éthylate de sodium en solution dans l'alcool éthylique, puis distillé sous pression réduite. Le résidu, constitué par le dérivé sodé du linalol, est mis en suspension dans l'éther et traité par l'anhydride phthalique. Il suffit ensuite de reprendre par l'eau qui dissout le phtalate de linalyle et de sodium, qui peut être purifié par épuisement à l'éther puis saponifié.

Quoi qu'il en soit, la méthode de A. HALLER a rendu de

(1) A. HALLER : *Ibid.* t. CXXII, p. 863.

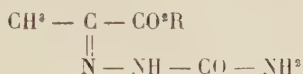
(2) TIEMANN et KRIEGER : *Ber. d. ch. G.*, t. XXIX, p. 901 (1896).

grands services. Elle a été appliquée par DODGE (1) dans son étude de l'essence de citronnelle et, après lui, par les nombreux chimistes qui se sont occupés de la composition des huiles essentielles, M. A. HALLER (2) a lui-même préconisé la préparation du phtalate acide de méthyle au moyen de l'anhydride phtalique, pour obtenir facilement l'alcool méthylique pur.

L. BOUVEAULT (3) s'est proposé non pas tant de séparer un alcool d'un mélange, que de le caractériser et de le purifier. Il transforme, pour cela, les alcools en éthers de l'acide pyruvique de la forme :



Les pyruvates, grâce à leur fonction cétonique, sont capables de donner, par l'action de la semi-carbazide, des semi-carbazones



cristallisant très aisément et faciles à séparer à l'état pur, en raison de leur insolubilité dans l'eau et de leur faible solubilité dans la plupart des solvants organiques.

On revient aisément de ces semi-carbazones aux alcools, par l'action de la potasse alcoolique, qui donne en même temps naissance au sel de potassium de l'acide semi-carbazone-pyruvique. La préparation des éthers pyruviques

(1) DODGE : *Am. Chem. Journ.* t. XII, p. 563 (1890).

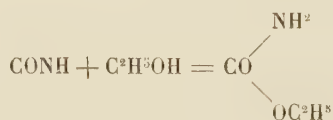
(2) A. HALLER : *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. CXIV, p. 1327 (1892).

(3) L. BOUVEAULT : *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. CXXXVIII, p. 984 (1904).

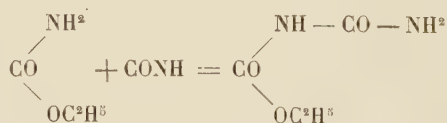
s'effectue suivant les indications de M. L. SIMON (1), en maintenant pendant quelques heures à 140-150° le mélange d'alcool et d'acide et distillant ensuite. Pour les alcools à molécule lourde, L. BOUVEAULT effectue la distillation dans le vide.

Il faut noter que cette méthode n'est applicable qu'aux alcools primaires et secondaires. Tous les alcools tertiaires, que L. BOUVEAULT a tenté de transformer en pyruvates, se sont scindés intégralement en eau et hydrocarbure éthylénique avec une telle netteté, que L. BOUVEAULT a proposé d'appliquer cette réaction à la préparation des carbures éthyléniques.

En dehors des méthodes précédentes, basées sur l'éthérification des alcools, il convient de citer celles qui reposent sur la transformation des alcools en certains dérivés azotés. On sait que l'acide cyanique réagit sur les alcools, en donnant d'abord des uréthanes, puis des allophanates :



Une seconde molécule d'acide cyanique convertit cet uréthane en allophanate :

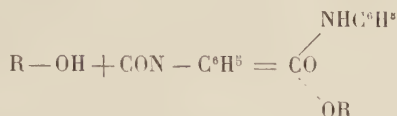


Inversement, les allophanates se combinent à 160° avec les alcools, pour donner des uréthanes (2). En ce qui con-

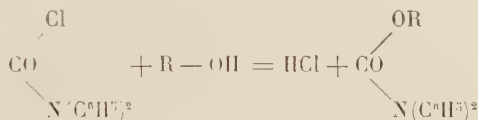
(1) L. SIMON : *Bull. Soc. Chim.*, t. IX, p. 136.

(2) PINNER : *Ber. d. ch. G.*, t. IV, p. 268 (1871).

cerne les uréthanes, la substitution de l'isocyanate de phényle à l'acide cyanique a permis de préparer les phényluréthanes :



qui ont une tendance beaucoup plus marquée à prendre la forme solide. Cette tendance s'accroît encore dans les diphényluréthanes, qui s'obtiennent aisément par l'action du chlorure de diphénylurée (chlorure de diphénylcarbamyle) sur les alcools (1) :



Uréthanes, phényl- et diphényluréthanes ont rendu de grands services dans l'isolement et la caractérisation des alcools.

En ce qui concerne les allophanates, il ne semble pas qu'on leur ait accordé l'importance qu'ils méritent.

On les obtient, comme nous l'avons vu plus haut, par l'action de l'acide cyanique sur les alcools, ou sur les uréthanes (2).

GATTERMANN (3) prépare les allophanates en faisant agir

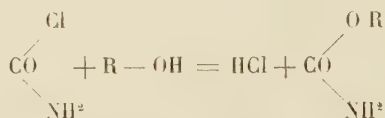
(1) Le chlorure de diphénylurée s'obtient par l'action de l'oxychlorure de carbone sur la diphenylamine. H. et E. ERDMANN et P. HUTH (*J. für pr. Chem.*), t. LIII, p. 42 (1896) ont utilisé ce réactif pour établir l'identité du réuniol avec le rhodinol.

(2) PINNER (*loc. cit.*) a obtenu à la fois l'uréthane et l'allophanate amyliques, en chauffant un mélange d'urée et d'alcool amylique.

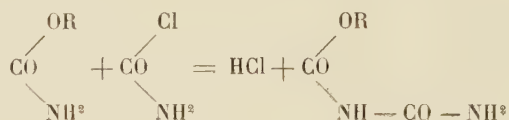
(3) GATTERMANN : *Lieb. Annal.*, t. CCXLIV, p. 29 (1888).

le chlorure d'urée (chlorure de carbamyle) (1) sur les alcools.

Si l'on emploie des molécules égales des corps réagissants, on obtient un uréthane ;



Si, au contraire, le chlorure de carbamyle est en excès, l'uréthane est transformé en allophanate :



M. le Professeur BÉHAL, au cours de ses études sur la composition de certaines huiles essentielles, s'est heurté à de grandes difficultés pour la séparation des alcools qu'elles renferment. Une étude critique des méthodes de séparation et d'isolement mentionnées plus haut le conduisit à entreprendre une étude d'ensemble du problème. Cette étude l'amena à donner sa préférence à l'isolement des alcools sous la forme d'allophanates préparés à l'aide de l'acide cyanique.

Les alcools tertiaires, même ceux qui présentent le plus d'aptitude à la déshydratation, peuvent être ainsi isolés et caractérisés.

Au cours de cette étude, à laquelle M. le Professeur a

(1) Le chlorure de carbamyle s'obtient par l'action de l'oxychlorure de carbone sur le chlorure d'ammonium à 400°. [GATTERMANN (*ibid*)].

bien voulu m'associer pour une partie, un grand nombre d'allophanates ont été préparés.

L'objet du présent travail est d'en présenter un certain nombre dont la plupart sont nouveaux. Le travail a été effectué avant la guerre. Il renferme nécessairement beaucoup de lacunes et il ne répond pas au plan que je m'étais tracé tout d'abord. J'espère qu'on voudra bien m'en excuser, en raison des circonstances. Seule la certitude que je ne pourrais reprendre ce travail au laboratoire, en raison des devoirs qui m'appelleront ailleurs, m'a décidé à présenter cette thèse toute incomplète qu'elle soit.

Avant de l'exposer, je désire que M. le Professeur BÉHAL, le maître et l'ami bienveillant qui m'accueillit dans son laboratoire et m'initia au travail de la chimie organique, reçoive ici l'expression de mes affectueux remerciements. Je tiens également à remercier M. le Professeur DELÉPINE et M. le Professeur agrégé VALEUR d'avoir bien voulu accepter de faire partie du jury de cette thèse.

Je diviserai mon exposé en deux parties :

- 1° Préparation de l'acide cyanurique;
 - 2° Préparation et propriétés de quelques allophanates.
-

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉTHERS ALLOPHANIQUES

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DE L'ACIDE CYANURIQUE

L'acide cyanurique a été obtenu pour la première fois par SCHEELE (1) dans la distillation sèche de l'acide urique (acide pyro-urique). WURTZ (2) a indiqué le procédé le plus commode de préparation consistant à faire passer un courant de chlore sec sur de l'urée fondue. WURTZ formulait ainsi l'équation de la réaction :



LEMOULT (3) a étudié ce mode de préparation. Cet auteur indique comme représentant la réaction l'équation suivante :



LEMOULT obtint directement 400 grammes d'acide cyanurique en partant de 1.000 grammes d'urée et récupéra en outre des eaux mères (110 grammes) qu'il isola à l'état de sel de cuivre ammoniacal.

(1) SCHEELE : *Opuscula II*, p. 77.

(2) WURTZ : *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. XXIV, p. 436 (1847)

(3) LEMOULT : *Annales de Chimie et de Phys.*, t. XVI, p. 368 (1899).

Après de nombreux essais, dans lesquels nous avons fait varier successivement les divers facteurs : température, durée de l'opération, quantité de chlore, nous nous sommes arrêté au mode opératoire suivant :

Sur une cheminée de BERTHELOT, surmontée de deux toiles métalliques, on place une capsule en porcelaine de 5 litres de capacité contenant 600 grammes d'urée (10 molécules). On chauffe doucement le fond de la capsule, en faisant arriver en même temps au voisinage du point chauffé un courant de chlore. Ce gaz était produit par la réaction de l'acide chlorhydrique concentré sur le permanganate de potassium. Les quantités employées ont été de 1.200 cent. cubes du premier, pour 320 grammes du second, ce qui correspond à la mise en réaction de 10 molécules de chlore. Pour éviter les obturations du tube adducteur de chlore, celui-ci est élargi en entonnoir dans sa partie en contact avec l'urée, au voisinage de laquelle plonge le réservoir d'un thermomètre.

L'urée se liquéfie au point d'arrivée du chlore. On maintient au début la température entre 120 et 130° : On observe tout d'abord la liquéfaction complète de l'urée, en même temps que la température s'élève à 160°, par suite de la réaction.

On cesse alors de chauffer, la chaleur dégagée suffisant pour maintenir la température à 160°. Dès que la colonne thermométrique a tendance à baisser, on chauffe de nouveau jusqu'à 180°, tout en maintenant le courant de chlore. Après trois heures, la masse devient visqueuse; on interrompt alors le courant de chlore, en même temps que l'action de la chaleur.

Après refroidissement, on pulvérise la masse et on la chauffe à 210°, dans un ballon, pendant 19 heures et demie; il se dégage du gaz ammoniac au cours de cette opération. La masse refroidie est dissoute dans l'eau bouillante et la liqueur précipitée par une solution de 200 grammes de sulfate de cuivre dans 250 cent. cubes d'ammoniaque. Le cyanurate de

cuivre ammoniacal est essoré, lavé à l'eau bouillante puis décomposé par 200 cent. cubes d'acide azotique étendu de 400 cent. cubes d'eau. Enfin l'acide cyanurique précipité est soumis à la cristallisation dans 20 litres d'eau chaude. Le rendement a été, dans une opération, de 292 grammes, soit 68 % du rendement théorique :

ANALYSE DE L'ACIDE CYANURIQUE.

Dosage d'azote (Méthode de Kjeldahl).

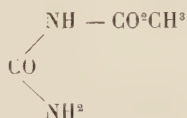
1 ^o Substance	0 ^g 4258
$\text{SO}^{\bullet}\text{H}^2 \frac{10}{\text{N}}$	98 c. c. 1
Trouvé N %	32,57
2 ^o Substance	0 ^g 4055
$\text{SO}^{\bullet}\text{H}^2 \frac{\text{N}}{10}$	95 c. c.
Trouvé N %	32,79
Calculé pour $(\text{CNOH})^3$; N %	32,53

DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DE QUELQUES ALLOPHANATES

L'acide cyanique nécessaire à la préparation des allophanates a été préparé suivant la méthode habituelle, en chauffant dans un tube placé sur une grille à combustion de l'acide cyanurique sec, dans un courant lent d'anhydride carbonique. Les vapeurs d'acide cyanique étaient reçues dans l'alcool dont il s'agissait de préparer l'allophanate. On suivait la marche de l'absorption, en mesurant de temps à autre l'augmentation de poids; quand la réaction était terminée, l'allophanate était séparé par essorage, lavé à l'éther pour enlever l'excès d'alcool et l'uréthane, puis soumis à la cristallisation dans un solvant convenable.

Allophanate de méthyle.



Ce composé a déjà été préparé par RICHARDSON (1) en faisant passer, dans l'alcool méthylique absolu, les vapeurs provenant de la distillation sèche de l'acide cyanurique.

GATTERMANN (2) l'obtint dans l'action du chlorure de carbamyle sur l'alcool méthylique et lui attribua le point de fusion : 208°.

(1) RICHARDSON : *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XXIII, p. 438 (1837).

(2) GATTERMANN : *Lieb. Annal.*, t. CCXLIV, p. 29.

Nous avons employé, pour sa préparation, 5 grammes d'alcool méthylique commercial. Le poids d'acide cyanique fixé a été de 10 grammes. Le produit brut obtenu pesait 11 grammes et après lavage à l'éther, 8 grammes.

Ce produit a été soumis à la cristallisation dans l'eau bouillante.

L'allophanate de méthyle fond à 212° (corrigé) en se décomposant d'une façon très nette. Il est très peu soluble dans l'alcool absolu, un peu moins dans l'éther.

Solubilités. — La détermination de la solubilité dans ces deux solvants a été faite en évaporant à froid dans le vide les deux solutions saturées à 17°.

Elle a donné les résultats suivants :

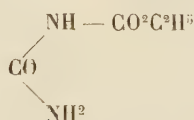
Solution étherée . . .	10 c.c.	laissent un résidu de 0 gr. 003.
— alcoolique. 10 c.c.	—	de 0 gr. 014.

D'où solubilité dans l'éther 0,03 pour 100 cent. cubes de solution et dans l'alcool, 0,14.

Dosage d'azote (Kjeldahl) :

Substance	0 ^g 1622
$\text{SO}^4\text{H}^2 \frac{\text{N}}{10} = 50 - 22,6$	27 c.c. 4
Soit trouvé azote °. N.	23,64
Calculé pour $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2\text{N}^2$, N	23,72

Allophanate d'éthyle.



L'allophanate d'éthyle a été préparé antérieurement par LIEBIG et WÖHLER (1) et par GATTERMANN (2).

(1) LIEBIG et WÖHLER : *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LVIII, p. 260 et LIX, p. 291. LIEBIG : *ibid*, t. XXI, p. 125.

(2) GATTERMANN : *Lieb. Annal.*, t. CCXLIV, p. 49 (1888).

La réaction de l'acide cyanique sur l'alcool éthylique est très vive; l'alcool ne tarde pas à entrer en ébullition; aussi est-il nécessaire de refroidir. En opérant sur 5 grammes d'alcool éthylique absolu, nous avons arrêté l'opération quand l'augmentation de poids a été d'environ 9 grammes. On obtint ainsi une masse solide qui fut lavée à l'éther, puis dissoute dans 20 parties d'alcool absolu bouillant.

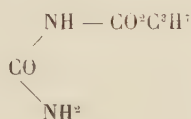
L'allophanate d'éthyle fond à 190° (corrigé).

Solubilités. — Solubilité dans l'alcool absolu 0,455 % à 20°,5; solubilité dans l'éther, 0,080 % à 19°,5.

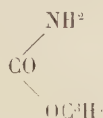
Dosage d'azote (Kjeldahl) :

Substance	0 ^g 2700
$\text{SO}^4\text{H}^2 \frac{\text{N}}{10} = 30 \cdot 9,7$	40 c. c. 3
Soit : trouvé azote ° °	20,89
Calculé pour $\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^2\text{N}^2$ azote ° °	21,21

Allophanate de propyle.



On a opéré sur 5 grammes d'alcool propylique normal. L'opération a dû être arrêtée avant la fin de la réaction, en raison de la prise en masse du produit. Après un repos de 24 heures, on sèche à l'air, le produit pèse 8 grammes. On le lave à l'éther et l'on essore à la trompe. Cette solution éthérée, soumise à l'évaporation, abandonne des cristaux d'*uréthane propylique*.



fusible à 54° (corrigé).

Quant à la partie insoluble dans l'éther, on la fait cristal-

liser dans environ 15 fois son poids d'alcool absolu bouillant. Par refroidissement, on obtient des cristaux fusibles à 175°5 (corrigé).

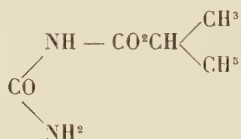
Dosage d'azote (Kjeldahl) :

Substance.	0g 2122
Azote trouvé : 0,0406, soit azote %	19,39
Calculé pour C ⁵ H ¹⁰ O ³ N ² azote %	19,17

Solubilité. — 10 cent. cubes de solution alcoolique saturée à 17° laissent un résidu de 0 gr. 075; 10 cent. cubes de solution étherée laissent un résidu de 0 gr. 0139.

Solubilité dans l'alcool 0,75 %; solubilité à l'éther 0,139.

Allophanate d'isopropyle.



Ce composé a été préparé en suivant le mode opératoire indiqué plus haut pour l'isomère à chaîne normale.

L'allophanate d'isopropyle se sublime légèrement avant de fondre à 180° (corrigé). Il est soluble dans environ 10 fois son poids d'alcool absolu bouillant.

Dosage d'azote (Kjeldahl) :

Substance.	0g 2499
Azote trouvé : 0 gr. 0476, soit N %	19,04
Calculé pour C ⁵ H ¹⁰ O ³ N ² , N %	19,17

Allophanate d'allyle.



Nous avons fait passer l'acide cyanique dans 5 grammes d'alcool allylique. L'opération a été arrêtée quand le mélange

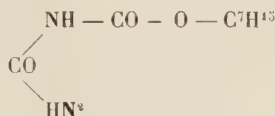
a été pris en masse. L'élévation de température n'était plus alors sensible et le tube adducteur s'était obstrué. Après lavage à l'éther et essorage à la trompe, le produit a été séché à l'air. Il pesait 7 grammes et se dissolvait dans environ 8 fois son poids d'alcool absolu bouillant et s'en déposait par refroidissement. Le point de fusion corrigé était de 465°.

Dosage d'azote (Kjeldahl) :

Substance.	0 ^g 2452
Azote trouvé : 0 gr. 04748, soit N %/o	19,64
Calculé pour C ⁵ H ⁸ O ³ N ² , N %/o	19,44

Solubilités dans l'alcool et l'éther : 10 cent. cubes de la solution alcoolique saturée à 18° abandonnent par évaporation 0 gr. 0855. Dans les mêmes conditions, la solution étherée a laissé un résidu de 0 gr. 0212.

Allophanate d'heptyle normal primaire.



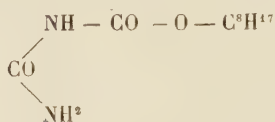
L'heptanol-1 utilisé pour cette préparation bouillait à 174-178°. L'allophanate a été purifié par deux cristallisations successives dans sept fois son poids d'alcool. Il fond à 160° (corr.).

	17°	19°7
Solubilité dans l'alcool absolu %/o	0,35	0,40
— l'éther — %/o	0,42	0,459

Dosage d'azote (Kjeldahl) :

Substance	0,2395
HCl $\frac{\text{N}}{40}$ consommés 50 — 23,8.	26 c. c. 2
Soit N %/o trouvé	14 c. c. 1
Calculé pour C ⁷ H ¹⁸ O ³ N ² , N %/o	13,86

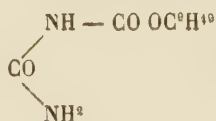
Allophanate d'octyle normal primaire.



L'octanol-1 employé bouillait à 194-196°. L'allophanate a été purifié par deux cristallisations dans sept fois son poids d'alcool absolu. Il fond à 157° (corr.).

	17°	19°7
Solubilité dans l'alcool absolu °/o	0,22	0,37
— l'éther — °/o	0,14	0,14
Dosage d'azote (Kjeldahl) :		
Substance	0,2950	
HCl $\frac{\text{N}}{10} = 50 - 24,2$	28 c. c. 8	
Soit N °/o trouvé	13,6	
Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}^3\text{N}^2$; N °/o	12,96	

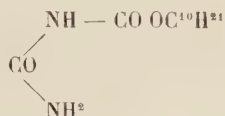
Allophanate de nonyle normal primaire.



On s'est servi d'un nonanol rectifié passant à la distillation à 211-215°. L'allophanate a été purifié par deux cristallisations successives dans sept parties d'alcool. Il fond à 158° (corr.).

	17°	19°7
Solubilité dans l'alcool absolu °/o	0,12	0,17
— l'éther — °/o	0,12	0,092
Dosage d'azote (Kjeldahl) :		
Substance	0,2602	
HCl $\frac{\text{N}}{10} = 50 - 27$	23 c. c.	
Trouvé N °/o	12,3	
Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{22}\text{O}^3\text{N}^2$; N °/o	12,17	

Allophanate de décyle normal primaire.



Le décanol-1 mis en œuvre bouillait à 115-119° sous 12 mm. L'allophanate correspondant a été purifié par deux cristallisations dans huit fois son poids d'alcool absolu. Point de fusion 159° (corr.).

	à 17°	à 20°7
Solubilité dans l'alcool absolu %	0,054	0,070
Solubilité dans l'éther absolu %	0,058	0,068

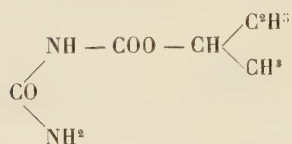
Dosage d'azote (Kjeldahl) :

Substance.	0,4112
HCl $\frac{\text{N}}{10} = 50 - 16$	34 c. c.
Soit N ° o trouvé	11,47
Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{21}\text{O}^2\text{N}^2$, N ° o,	11,47

Allophanates d'alcools tertiaires.

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction, ces allophanates présentent un intérêt particulier, en raison de la difficulté avec laquelle les alcools tertiaires se prêtent à l'obtention de dérivés caractéristiques. Nous avons borné nos investigations à la préparation des allophanates des cinq alcools tertiaires suivants : méthyléthylcarbinol, diéthylcarbinol, méthylpropylcarbinol, méthylisobutylcarbinol, di-isobutylcarbinol.

Allophanate de méthyléthylcarbinol.



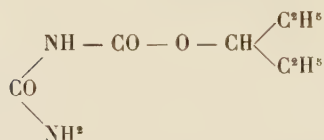
L'allophanate, purifié par cristallisation dans l'acétone puis dans l'alcool absolu, fond à 159°5. (corr.).

Solubilité dans l'alcool absolu à 18° o/o	0,748
Solubilité dans l'éther absolu à 18° o/o	0,571

Dosage d'azote (Kjeldahl) :

Substance	0,3340
$\text{HCl} \frac{\text{N}}{10} = 50 - 8,3$	41 c. c. 7
Soit N o/o trouvé	17,5
Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^3\text{N}^2$, N o/o	17,5

Allophanate de diéthylcarbinol.



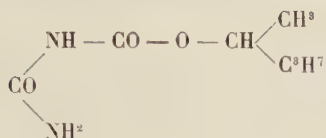
L'allophanate a été purifié par cristallisation dans l'alcool absolu. Point de fusion 179°5 (corr.).

Solubilité dans l'alcool absolu à 18° o/o	0,996
Solubilité dans l'éther absolu à 18° o/o.	0,457

Dosage d'azote (Kjeldahl) :

Substance	0,2045
$\text{HCl} \frac{\text{N}}{10} = 50 - 26,5$	23 c. c. 5
Soit trouvé N o/o	16,08
Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}^3\text{N}^2$, N o/o.	16,09

Allophanate de méthylpropylcarbinol.



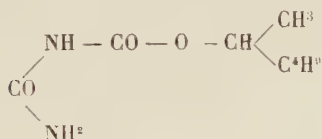
Purifié par cristallisation dans l'alcool absolu, l'allophanate de méthylpropylcarbinol fond à 154° (corr.).

Solubilité à 18° dans l'alcool absolu °/o	0,535
Solubilité à 18° dans l'éther absolu °/o	0,531

Dosage d'azote (Kjeldahl) :

Substance	0,2189
HCl $\frac{\text{N}}{10} = 50 - 25$	25 c. c.
Soit trouvé N °/o	15,98
Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}^3\text{N}^2$, N °/o	16,09

Allophanate de méthylisobutylcarbinol.



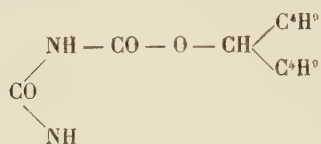
Cet allophanate a également été purifié par cristallisation dans l'alcool absolu.

Point de fusion 161° (corr.)	
Solubilité à 16°5 dans l'alcool absolu	0,288
Solubilité à 16°5 dans l'éther absolu	0,198

Dosage d'azote (Kjeldahl) :

Substance	0,4297
HCl $\frac{\text{N}}{10} = 50 - 4,7$	45 c. c. 3
Soit trouvé N °/o	14,76
Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{16}\text{O}^3\text{N}^2$, N °/o	14,89

Allophanate de di-isobutylcarbinol.



L'allophanate de di-isobutylcarbinol a été purifié par cristallisation dans l'alcool absolu.

Solubilité dans l'alcool absolu à 16°5	1,158
Solubilité dans l'éther absolu à 16°5	1,064

Dosage d'azote (Kjeldahl) :

Substance	0,4408
HCl $\frac{\text{N}}{16} = 50 - 9,7$	40 c.c. 3

CONCLUSIONS

Dans le travail que nous venons d'exposer, après avoir précisé les conditions de la préparation de l'acide cyanurique, nous avons préparé un certain nombre d'éthers allophaniques pour la plupart nouveaux. Ces allophanates, dérivés d'alcools primaires secondaires ou tertiaires, sont les suivants :

Allophanate de méthyle ;
Allophanate d'éthyle ;
Allophanate de propyle ;
Allophanate d'isopropyle ;
Allophanate d'allyle ;
Allophanate d'heptyle ;
Allophanate d'octyle ;
Allophanate de nonyle ;
Allophanate de décyle ;
Allophanate de méthyléthylcarbinol ;
Allophanate de diéthylcarbinol ;
Allophanate de méthylpropylcarbinol ;
Allophanate de méthylisobutylcarbinol ;
Allophanate de di-isobutylcarbinol.

Nous espérons que ces composés pourront rendre quelques services pour la caractérisation des alcools.

Vu : *Le Président de la Thèse,*
BÉHAL.

Vu : *Le Directeur de l'École,*
H. GAUTIER.

Vu et permis d'imprimer :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
L. POINCARÉ.

